

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-215876**

(43)Date of publication of application : **29.08.1989**

(51)Int.Cl. **C09D 11/10**
C09D 11/10
// C08G 18/48

(21)Application number : **63-042821**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**

(22)Date of filing : **24.02.1988**

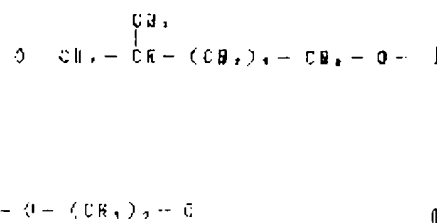
(72)Inventor : **FURUMIYA YUKIATSU**
ISHIDA MASAO
HIRAI KOJI

(54) PRINTING INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the boiling resistance, nontackiness, and adhesiveness to a plastic film of a printing ink, by using a specified polyurethane resin as binder.

CONSTITUTION: A high-molecular diol (a) (e.g., 2-methyl-1,8-octanediol) containing the units of formula I and those of formula II in a molar ratio of 5W100:95W0 and having an average molecular weight of 500W4,000 is reacted with an organic polyisocyanate (b) (e.g., isophorone diisocyanate) and a chain extender (c) comprising a low-molecular compound having at least two active hydrogen atoms. (e.g., isophoronediamine) to form a polyurethane resin which has a number-average molecular weight of 5,000W70,000 and gives a film having a modulus at 100% elongation of 10W100kg/cm². The title composition is obtained by mixing a coloring agent, a binder composed mainly of the above-mentioned polyurethane resin, a solvent and, if necessary, an additive such as a surface active agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-215876

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月29日

C 09 D 11/10

110

A-8416-4J

C 08 G 18/48

PTU

7602-4J 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

NDZ

⑮ 発明の名称 印刷インキ組成物

⑯ 特 願 昭63-42821

⑰ 出 願 昭63(1988)2月24日

⑱ 発 明 者 古 宮 行 淳 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内

⑲ 発 明 者 石 田 正 夫 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内

⑳ 発 明 者 平 井 広 治 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内

㉑ 出 願 人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉒ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

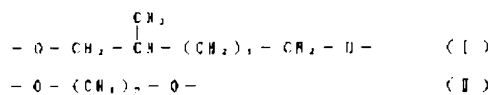
明 細 書

1. 発明の名称

印刷インキ組成物

2. 特許請求の範囲

高分子ジオール、有機ジイソシアナートおよび増粘剤を反応させて得られる有機溶剤に可溶なポリウレタン樹脂を主たるバインダーとする印刷インキ組成物において該ポリウレタン樹脂の高分子ジオール成分が下記の単位(I)および(II)を有し、単位(I)/(II)のモル比が5/95~100/0、数平均分子量が500~4000である高分子ジオールであり、



かつ該ポリウレタン樹脂の数平均分子量が5000~10000であり、該ポリウレタン樹脂から得られるフィルムの100%増長時のモジュラス(M100)が10~100kg/cm²であることを特徴とする印刷インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は印刷インキ組成物に関するものである。さらに詳しくは耐ボイル性及び耐粘着性に優れ、且つポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン等の各種プラスチックフィルムに対して非常に優れた接着性を有する印刷インキ組成物に関する。(従来の技術)

一般にポリエステル系ポリウレタンはポリエーテル系ポリウレタンに比べ各種被着体に対する接着性が優れている。しかしながら従来のポリエステル系ポリウレタンはその組成によって特定のフィルム、例えばナイロンやポリエチレン等には優れた接着性を示すが他種のフィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンには接着性不足となり、フィルムの種類によりインキ用ビヒクルを選択する煩雑さがあり管理上の不利がある。

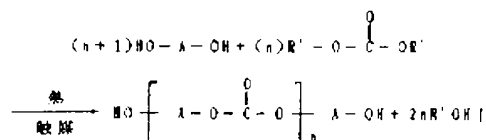
さらにポリエステルフィルムやナイロンフィルムは食品包装袋にボイル殺菌、レトリート殺菌工程

特開平 1-215876(3)

により所望の分子量のポリエステルジオールを製造することができる。

また本発明で使用する高分子ジオールがイリカーボネートジオールの場合2-メチル-1,8-オクタジオール、及び必要により1,4-ノナンジオールの他に1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の2官能以上のポリオールを少量含んでいてもならしつかえないが、これら他のポリオールはジオール成分中50モル%未満で使用されることが好ましい。

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法にはとくに制限が無く公知の方法が適用できる。たとえば下記の反応機構に従って容易に合成することができる。



-7-

しては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,8-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートは単独で用いても、また混合して用いてもよい。耐油性、耐粘着性、接着性の問題より好ましくは脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート、中でも特にイソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートである。

またポリウレタンの合成において、2個以上の活性水素原子を有する低分子化合物が通常触媒長

反応は還流条件下でR'OHの逐次的除去によって起る。反応の最終段階中に残留R'OHを真空留去により除去する。R'はアリール基、アルキル基等であり、よく用いられるカーボネート化合物はジフェニルカーボネート、ジエチルカーボネートであるが他にエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートも用いることが出来る。その他の製造法としてオスゲンまたはクロル炭酸エステルと反応させる方法も知られている。

本発明において用いられる高分子ジオールはポリエステルとポリカーボネートの共重合体ジオールであっても良く、またこれらは任意に混合して用いてもよい。

これらの高分子ジオールの分子量は500~4000、好ましくは600~3000の範囲内にあるのが望ましい。分子量が500未満では粘着剤に対する溶解性が低下するため印刷適性に劣り接着性も低下する。他方分子量が4000を超える場合は乾燥性及び耐ブロッキング性の点で不十分である。

本発明で使用する有機ポリイソシアネートと

-8-

剤として使用されているが、本発明においてもこれらの活性水素原子化合物を使用することができる。これら活性水素原子含有化合物の代表例として、例えば、エチレンジグリコール、ブタンジオール、プロピレンジグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシレンジグリコール等のジオール類や、水、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等が挙げられ、これら化合物は単独で、あるいは混合して用いてもよい。さらに必要により、一部の低分子アルコール、低分子アミンなどを触媒剤として用いることもできる。

ポリウレタンを得るための操作方法に関しては公知のウレタン化反応の技術が用いられる。たとえばポリオールと活性水素原子を有する低分子化

-9-

-567-

-10-

特開平 1-215876(4)

合物とを混合し酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン等の溶媒中でポリイソシアナート化合物を加え反応させるか、あるいは予めポリオールとポリイソシアナートを例えば60～120℃の温度で反応させて末端イソシアナートのプレポリマーとし、これに上記の溶媒を添加し溶解したのち、上記の低分子化合物で増粘剤としてポリウレタンを得る方法等が採用されるが、この時必要により一価の低分子アルコール、低分子アミン等を硬化剤として使用し分子量の調節を行なっても良い。

この様にして得られるポリウレタンの数平均分子量は5000～10000のものである。より好ましくは8000～50000の範囲である。数平均分子量が5000以下であると印刷物の表面強度、非粘着性、耐水性、耐油性等の性能が劣悪となり、一方10000より大きい場合には、ポリウレタンの有機溶媒溶液の粘度が高く、印刷インキビヒクルとしての取り扱いに支障をきたし、かつ接着性能が大きく低下する。

-11-

アナー等のイソシアナート3モルから合成されるトリイソシアナート類等が好適である。この様に本発明の印刷インキ組成物は一液型としても二液型としても使用でき、両者とも接着性能及び耐油性、耐アルコール性等が従来のものに比べて優れており有用である。さらに本発明の印刷インキ組成物の製造において、必要であれば、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル酸エステル共重合体等のポリマーを混合することはあつかえない。

(実施例)

次に、実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例および比較例中の部は、特記しないかぎり重量部を表す。

用いた化合物は略号を用いて示したが略号と化合物の関係は以下の通りである。

さらに本発明の印刷インキ組成物において重要なことは上記ポリウレタン溶液中に、顔料等の着色剤、増粘剤、必要に応じてインキ流動性を良くする表面皮膜の改質等のための界面活性剤、その他の添加剤を適宜配合し、ボールミル、アトライター、サンディミルなどの通常のインキ製造装置を用いて混合することによって印刷インキを製造することができる。

この様にして得られた印刷インキはポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン等のフィルムに対して優れた接着性を示し、印刷物の表面強度、非粘着性、耐水性、耐油性、耐酸性、耐アルカリ性等の諸性質が優れ、更にポリイソシアナート系硬化剤を使用した二液型インキにすれば耐油性、耐アルコール性、耐熱性、耐水性等、耐久性がさらに向上する。

二液型インキで使用されるポリイソシアナート系硬化剤としては例えばトリメチロールプロパン1モルと1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、イソオロンジイソ

-12-

略号	化合物
2-MOD	2-メチル-1,8-オクタジオール
1,9-HD	1,9-ノナンジオール
1,4-BD	1,4-ブタンジオール
1,6-HD	1,6-ヘキサジオール
3-MPD	3-メチル-1,5-ペンタンジオール
AD	アジピン酸
AZ	アゼライン酸
SbA	セバチン酸
PCL	ポリカプロラクトンジオール
IPDI	イソホロジイソシアナート
IPDA	イソホロジアミン
BisMDI	ジフェニルメタンジイソシアナート
TDI	トリレンジイソシアナート

(ポリエステルジオールの合成)

12反応器を要素置換後、アジピン酸146g、2-メチル-1,8-オクタジオール100g、1,9-ノナンジオール100gを仕込み、150℃から210℃に1時間かけて昇温しながら、生成した水を留出させた。約35gの水が留出後、テトラヒドロピリジン60gを加え、150mmHg～100mmHgに減圧しながら、なお生成してくる水を留出させた。約1gの水

- 1 -

-568-

- 1 -

特開平 1-215876(5)

が抽出し残価が0.3KOH/gに低下後、0.3mol%に減圧して過剰のグリコール15 gを留去させた。その油臭、水酸基価56KOH/g、酸価0.20KOH/g、数平均分子重約2000の両末端水酸基のポリエステルを得た（ポリエステルゾールAと略す）。

同様な処方方で表1に示すポリエステルノールを合成した(B~H)。使用したジカルボン酸はアジピン酸(A D)、アゼライン酸(A Z)、セバチン酸(Sb A)、及び $Sb A / A D = 0.7 / 0.3$ (モル比)である。

以下余白

ポリエーテル ジエーテル	ジオール成分 (%) 内は異置合モル比	ソルゲル 成分	水膨率 (K.Oilings%)	分子重
A	2-MOD(0.5), 1,3-ND(0.5)	AD	56.0	2004
B	1-MOD(0.2), 1,9-ND(0.7)	AD	55.1	2036
C	2-MOD(1), 1,9-ND(0.3)	AD	54.2	2066
D	2-MOD(0.7), 1,9-ND(0.3)	AZ	56.3	1932
E	2-MOD(0.2), 1,9-ND(0.4), 3-MFD(0.2)	AD	56.2	2000
F	2-MOD(0.3), 1,9-ND(0.5)	S.D.A./AD	58.0	2004
G	1,9-ND(1.0)	AD	55.1	2028
H	PCU (水素イオン交換リサイクル)	—	56.2	2000
I	1,1'-BDC(1.0)	AD	56.2	2000
J	1,6-HDC(1.0)	AD	56.2	2000
K	2-MOD(0.3), 1,9-ND(0.7)	AD	55.0	4500
L	2-MOD(0.3), 1,9-ND(0.5)	AD	250.0	600

- 15 -

(ポリカ-ボネートジオールの合成)

真空気流下、2-メチル-1,8-オグタンジオール 870g、1,9-ノナンジオール 870g およびジフェニルカーボネート 2140g よりなる混合物を加熱し、190℃で反応早よりフェノールを留去した。温度を徐々に210℃～220℃に上げ、フェノールをほとんど留去させたあと真空にし、6～10mmHgの真空下210～220℃で残りのフェノールを完全に留去した。その結果、水酸基価56のペースト状物質が得られた。数平均分子量は約2,000であつた（ポリカーボネートジオールM）。

同様な処方でも図2に示すポリカーボネートジオールを合成した(N-P)。

以下空白

ポリオマー シオール	ジオール成分(%)内は異重台セル比	水酸基値	分子重
M	2-MOD(0.5), 1,9-ND(0.5)	58.0	2,007
N	2-MOD(0.2), 1,9-ND(0.7)	55.2	2,032
O	1,9-ND	56.5	2,010
P	1,5-HD	58.2	2,000

- 17 -

特開平 1-215876(6)

表 2 例 1

表 1 に示したポリエステルノール(A)200部とイソホロンジイソシアナート55.5部を糖糊液と適量計のついで外底プラスチックに吐出み均一に混合後、100℃で4時間反応させて本端にイソシアナート基をもつプレザリマーを得た。これに酢酸エチル450部投入し均一に溶解後、イソホロンジアミン28.95部とモノエタノールアミン1.83部をイソブロパノール200部に溶解した給伸長剤溶液を添加して給伸長反応を行ない固形分濃度30%、粘度10p(25℃)のポリウレタン溶液を得た(ポリウレタンA)。このポリウレタンの数平均分子量は20100であつた。このポリウレタン溶液を塗布が平滑なテフロン糊剤面上に延延して、乾燥させ厚さ0.3mmの均一な透明フィルムを得た。

このフィルムの機械的性質 (JIS K 8301) に従って測定) は次の通りであつた。

100% モジュラス	破断強度	伸度(破断時)
30kg/cm ²	430kg/cm ²	530%

実施例 2 ~ 8 比較例 1 ~ 10

実施例 1 と同様の処方に従って表 3 に示す組成でポリウレタン溶液を合成し、その物性を実施例 1 と同様にして測定し表 3 に示した。

(印刷インキの調製方法)

ポリウレタン溶液（濃度30%）	100部
硬化剤（石脂産魚肝油）	15部
酢酸エチル	20部
イソブタンオール	20部

上記原料を小型ボールミルに入れて24時間混練し印刷インキを得た。これらの印刷インキをグラビア印刷機でナイロンフィルム及びポリエステルフィルムに印刷した。50℃で20時間乾燥を行なった。

次に調られた印刷物について次の様な試験を行ない結果を表 4 に示した。

(1) 液相性

印刷面にニチバンセロテープを300を貼りつけ、
このセロテープを引きはがした時の印刷面の状態
を観察し、次の線に判定した。

印刷面が全くゼロテープ側に取りられないもの・・・○
印刷面の一部がゼロテープ側に取りられるもの・・・△

- 19 -

印刷面の全部がセロテープ側に取りられるもの・・・×

(8) 耐ブロッキング性

耐ブロッキング性は、各印刷部を印刷面が内側になる様に所りまげバイスで良く締めつけ40℃に保った空気浴中に一昼夜放置した試料を再び広げ、その時の抵抗を感覚的に判定し、全く抵抗の無かつたものを良、ごくわずかに抵抗を認めたものをやゝ良、明らかな抵抗を認めたものあるいは剥離困難な状態のものを不良と判定した。

(3) 耐ボイ性

55℃の沸騰水中に印刷物を30分浸漬し、その後の印刷物の表面状態を観察した。

印刷面が没済前と変わらす完全なもの …… ○

印刷面に少し変化があるもの…△

印刷面が全部はがれてしまうもの・・・×

(4) T i O₂ 分散性

TiO_2 分散溶液をインプロパノール/酢酸エチル (1/1) 混合溶媒中で 20% 固形分に希釈後 1 週間静置後見かけ上均一なものをも \odot 、層分離が生じるものをも \times として判定した。

(5) 廣義充足性

ポリウレタン溶液を1ヶ月放置後、溶液粘度の
変化しないものを○、若しく粘度が増大したもの
を×、やや粘度が増大したものを△と判定した。

以下余白

- 20 -

- 21 -

—570—

- 22 -

特開平 1-215876(7)

3

異

	原		材	供		用		量		(モル比)	ポリウレタンの併注	
	高分子 ジオール	有機ジイソ シアナート	異伸長剤	高分子 ジオール	高分子 ジオール	高分子 ジオール	高分子 ジオール	高分子 ジオール	高分子 ジオール		数平均分子重	M ₁₀₀ (g) (kg/cm ²)
実施例1	A	IPDI	IPDA (1,4-bis(4-aminophenyl)butane-2,3-diol)	1.0	2.5	1.5	20100					30
2	B	"	"	1.0	2.0	1.0	31300					24
3	C	"	"	1.0	2.3	1.3	24000					38
4	D	"	"	1.0	2.8	1.8	15000					68
5	E	H12MDI	"	1.0	2.2	1.2	22000					31
6	F	TDI	"	1.0	2.0	1.0	29000					20
7	M	IPDI	"	1.0	2.0	1.0	28500					42
8	N	"	"	"	"	"	16400					20
比較例1	C	"	"	"	"	"	22800					45
2	H	"	"	"	"	"	31600					38
3	I	"	"	"	"	"	24000					40
4	J	"	"	"	"	"	22000					43
5	K	"	"	"	"	"	23500					42
6	L	"	"	"	"	"	21500					43
7	O	"	"	"	"	"	22800					48
8	P	"	"	"	"	"	32200					43
9	A	"	"	"	"	"	15000					55
10	A	"	"	"	4.0	3.0	20000					120

(※1) 異伸長剤のモル比は異伸長剤を含んだ値である
(※2) M₁₀₀ : 100%モリユラス

-22-

特開平 1-215876(9)

(発明の効果)

本発明の印刷インキ組成物は種々の非融収性基材に対してすぐれた接着性を示し、さらに耐ポイル性にも優れる。また耐粘着性も良好である。

このことよりレトルト食品等の包装用の印刷インキパイナダーとして非常に有用である。

特許出願人 株式会社 クラレ
代 理 人 弁 理 士 本 多 繁

特開平1-215876

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成8年(1996)3月6日

【公開番号】特開平1-215876

【公開日】平成1年(1989)8月29日

【年通号数】公開特許公報1-2159

【出願番号】特願昭63-42821

【国際特許分類第6版】

C09D 11/10 PTU 8416-4J

// C09C 18/48 MDZ 8620-4J

C09D 175/08 PHS 8620-4J

手続補正書 (自発)

平成 6 年 8 月 31 日

特許庁長官 高島 豊 殿

1. 事件の表示

特願昭63-42821号

2. 発明の名称

印刷インキ組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都港区1-6-21番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 社長 岡田 人

4. 代理人

東京都港区1-6-21番地

株式会社 クラレ内

電話 東京 03(425)9325(直通)

(6747) 外 型 土 本 多 聖

(東京連絡先)

株式会社 クラレ特許部

電話 東京 03(3277)3192

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁第20行の「有機ポリイソシアナート」を「有機ジイソシアナート」に補正する。

(2) 明細書第9頁第12行の「ポリイソシアネート」を「有機ジイソシアナート」に補正する。

(3) 明細書第11頁第2～5行および第11頁第4行の「ポリイソシアナート」をそれぞれ「有機ジイソシアナート」に補正する。

(4) 明細書第11頁第15行の「5000以下」を「5000未満」に補正する。

(5) 明細書第19頁第4行の「のついで」を「のついた」に補正する。